

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(54) PRODUCTION OF HYDROGENATED DICYCLOPENTADIENE-ETHYLENE COPOLYMER

(11) 63-243103 (A) (43) 11.10.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-76296 (22) 31.3.1987
 (71) NIPPON ZEON CO LTD (72) GIICHI NISHI(2)
 (51) Int. Cl.⁴ C08F8/04

PURPOSE: To readily obtain a copolymer having excellent thermally melting, molding and processing properties by a simple process, by hydrogenating an olefinic unsaturated bond contained in a dicyclopentadiene-ethylene copolymer with hydrogen in the presence of a hydrogenating catalyst.

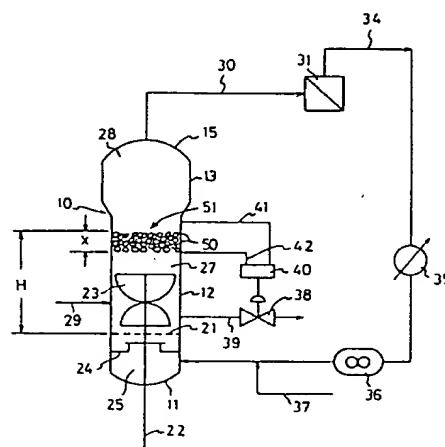
CONSTITUTION: An olefinic unsaturated bond contained in a dicyclopentadiene-ethylene copolymer (preferably 10,000~500,000mol.wt.) is partially or totally hydrogenated with hydrogen in the presence of a hydrogenating catalyst (e.g. nickel/silica or cobalt naphthenate/triethylaluminum) in an organic solvent such as preferably cyclohexane generally under 1~150 hydrogen pressure at 20~120°C to give the aimed polymer. By controlling hydrogenation ratio, hydrogenated polymers of desired grade having different degrees of heat resistance and solvent resistance are obtained.

(54) GAS PHASE POLYMERIZATION OF OLEFIN

(11) 63-243105 (A) (43) 11.10.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-79217 (22) 30.3.1987
 (71) IDEMITSU PETROCHEM CO LTD (72) HIDEKI IMABAYASHI
 (51) Int. Cl.⁴ C08F10/00, C08F2/34, C08F2/00

PURPOSE: To reduce volume of a polymerizer and to carry out polymerization while suppressing formation of lumps in gas phase polymerization of olefin, by making plural floating materials in a suspended state on the surface of a fluidized bed to form a floating material layer and polymerizing the olefin.

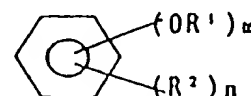
CONSTITUTION: In a gas phase polymerization method wherein a polymerizer 10 is charged with a catalyst (e.g. catalyst component with carrier consisting of Ti, Mg, halogen and electron donative compound) and raw material gas (e.g. butene-1 or ethylene) from a feed line 37, a fluidized bed 27 wherein the catalyst and a formed polymer are made in a fluidized state and the raw material gas is polymerized, plural floating materials (preferably spherical shape) are made in a suspended state on the surface of the fluidized bed 27 in the polymerizer 10 to form a floating layer 51 and the olefin is polymerized. When the height of the fluidized bed 27 including the floating layer is H, the height of the floating layer 51 is preferably 0.01~0.5H.

**(54) PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER**

(11) 63-243106 (A) (43) 11.10.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-76440 (22) 31.3.1987
 (71) IDEMITSU PETROCHEM CO LTD (72) MICHIO ONISHI(1)
 (51) Int. Cl.⁴ C08F10/00, C08F4/64

PURPOSE: To obtain a high-molecular weight polymer useful as a transparent elastic film in high yield, by polymerizing an α -olefin in the presence of a catalyst prepared from a specific solid catalytic component, an organoaluminum compound and a specific alkoxy group-containing aromatic compound.

CONSTITUTION: An α -olefin is polymerized in the presence of a catalyst obtained from (A) a solid catalytic component containing Mg (e.g. Mg halide or alkoxy Mg), Ti (e.g. tetramethoxytitanium), a halogen and an electron donor (e.g. dimethyl phthalate or ethyl acetate) as essential components, (B) an organoaluminum compound (e.g. trimethylaluminum or ethylaluminum sesquichloride) and (C) an alkoxy group-containing aromatic compound (e.g. m-methoxytoluene) shown by the formula $[R^1 \text{ is } 1\sim 20\text{C alkyl; } R^2 \text{ is } 1\sim 10\text{C hydrocarbon, OH or NO}_2; m \text{ is } 1\sim 6; n \text{ is } 0\sim (6-m)]$.



⑬ Int. Cl.

C 08 F 10/00
4/64

識別記号

MFG
101

庁内整理番号

8319-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン重合体の製造方法

⑯ 特 願 昭62-76440

⑰ 出 願 昭62(1987)3月31日

⑱ 発 明 者 大 西 陸 夫 千葉県市原市今津朝山216番地

⑲ 発 明 者 船 橋 英 雄 千葉県市原市姉崎979番地

⑳ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

日 月 年

めの改良された方法に関するものである。

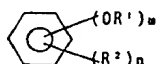
[従来の技術]

1. 発明の名称

オレフィン重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1 (A)マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分、
(B)有機アルミニウム化合物及び(C)式



(R¹は炭素数1~20のアルキル基、R²は炭素数1~10の炭化水素基、水酸基又はニトロ基、
mは1~6の整数、nは0~(6-m)の整数である)
で表されるアルコキシ基含有芳香族化合物から得られる触媒の存在下に、α-オレフィンを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、α-オレフィン重合体を製造するた

従来の、チーグラー触媒を用いてオレフィン重合体の製造が行なわれているが、副生するアタクチックポリオレフィン、特にアタクチックポリプロピレン(APP)の分子量は極めて低く数平均分子量(Mn 1万程度)、実用価値が乏しかった。

近年、高分子量APPの製造法としてシクロペンタジエニル基含有チタン化合物とアルミノキサンを主成分とする触媒を用いる方法(特開昭60-245604号公報)が提案されている。この方法では室温領域では数平均分子量Mnが1~3万程度の比較的高分子量のAPPを製造できるが、この分子量ではまだ十分でない上、通常の実用的なプロピレン重合温度の範囲(50~90℃)では、生成APPの分子量が低下するという欠点があった。

一方、数平均分子量Mn30~100万程度の高分子重量性ポリプロピレンの製造法としては、アルミナにジルコニウム化合物を担持させた触媒を用いる方法が知られているが(特開昭61-179247号公

線)、分子量が高すぎてフィルム等の用途には適さない。

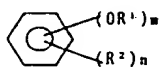
〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、弾性を有する透明フィルム又は樹脂改質剤として有用な数平均分子量 M_n 5~20万のアタクチックポリプロピレンを製造することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、実用的用途の広い数平均分子量 M_n 5~20万程度のアタクチックポリオレフィン重合体を高収率で製造すべく鋭意研究の結果、固体触媒成分と特定の外部電子供与体とを組合せることにより前記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は(A)マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物及び(C)式



(1)

ハロシラン、アルコキシシラン、シラノール及びアルミニウム化合物などとの反応物が使用できる。

これらのマグネシウム化合物の中でも、マグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドが好適に使用できる。

本発明の製造方法に用いる触媒の(A)成分の一つとして用いられるチタン化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシルチタン、テトラフェノキシチタン等の式 $Ti(OR^1)_4$ で示されるテトラアルコキシチタン、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 等のテトラハロゲン化チタン、 $(CH_3O)_3TiCl$ 、 $(C_2H_5O)_3TiCl$ 、 $(C_3H_7O)_3TiCl$ 、 $(n-C_4H_9O)_3TiCl$ 、 $(C_2H_5O)_2TiBr$ 等のトリハロゲン化アルコキシチタン、 $(CH_3O)_2TiCl_2$ 、 $(C_2H_5O)_2TiCl_2$ 、 $(C_3H_7O)_2TiCl_2$ 、 $(n-C_4H_9O)_2TiCl_2$ 、 $(C_2H_5O)_2TiBr_2$ 等のジハロゲン化アルコキシチタン、 $(CH_3O)_2TiCl$ 、 $(C_2H_5O)_2TiCl$ 、 $(C_3H_7O)_2TiCl$ 、 $(n-C_4H_9O)_2TiCl$ 、 $(C_2H_5O)_2TiBr$ 等のモノハロゲン化アルコキシチタンなどが挙げられる。

(R^1 は炭素数1~20のアルキル基、 R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、水酸基又はニトロ基、 m は1~6の整数、 n は0~(6-m)の整数である)で表されるアルコキシ基含有芳香族化合物から得られる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法を提供するものである。

本発明に用いる固体触媒成分(A)はマグネシウム化合物とハロゲン化チタン化合物と電子供与体とを接触させることにより調製される。

ここに用いるマグネシウム化合物としては、例えば、塩化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、マグネシウムのカルボン酸塩、ジエトキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド、エチルブチルマグネシウム等のアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライド並びに有機マグネシウム化合物と電子供与体、

$(C_2H_5O)_3TiCl$ 、 $(n-C_4H_9O)_3TiCl$ 等のモノハロゲン化アルコキシチタンなどが挙げられる。

これらの中でも、高ハロゲン含有物を用いるのが好ましく、特に四塩化チタンを用いるのが好ましい。

これら各種のチタン化合物は、単独で使用してもよいし、また、これらの2種以上を混合して使用してもよい。

本発明に用いる固体触媒(A)成分の原料の一つである電子供与体としては、酸素、窒素、リン又はイオウを含有する有機化合物を使用することができ。

このような電子供与体として、例えば、エステル類、チオエステル類、アミン類、アミド類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸ハライド類、酸アミド類、アルデヒド類、有機酸類などが使用できる。

具体的には、ジノチルフタレート、ジエチルフタレート、ジプロピルフタレート、ジイソブチル

フタレート、メチルエチルフタレート、メチルプロピルフタレート、メチルイソブチルフタレート、エチルプロピルフタレート、エチルイソブチルフタレート、プロピルイソブチルフタレート、ジメチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、ジプロピルテレフタレート、ジイソブチルテレフタレート、メチルエチルテレフタレート、メチルプロピルテレフタレート、メチルイソブチルテレフタレート、エチルプロピルテレフタレート、エチルイソブチルテレフタレート、プロピルイソブチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジエチルイソフタレート、ジプロピルイソフタレート、ジイソブチルイソフタレート、メチルエチルイソフタレート、メチルプロピルイソフタレート、メチルイソブチルイソフタレート、エチルプロピルイソフタレート、エチルイソブチルイソフタレート及びプロピルイソブチルイソフタレートなどの芳香族ジカルボン酸ジエステル、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸

ルデヒド、ナフチアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類、アセチルクロリド、ベンジルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールブチルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類、酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、トリブチルアミン、N,N'-ジメチルピペラジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

これらの中でエステル類、エーテル類、ケトン類、酸無水物が特に好適に使用できる。

とりわけ、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジイソブチルなどの芳香族ジカルボン酸ジエステルも

エチル、酢酸エチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、シクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、ビバリン酸エチル、マレイン酸ジメチル、シクロヘキサノカルボン酸エチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、p-ブトキシ安息香酸エチル、o-クロル安息香酸エチル及びナフトエ酸エチルなどのモノエステル、γ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2～18のエステル類、安息香酸、p-オキシ安息香酸のような芳香族カルボン酸のような有機酸類、無水コハク酸、無水安息香酸、無水p-トルイル酸のような酸無水物類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3～15のケトン類、アセトアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルア

しくは芳香族カルボン酸のアルキルエステル、安息香酸、p-メトキシ安息香酸、p-エトキシ安息香酸、トルイル酸のような芳香族カルボン酸の炭素数1～4のアルキルエステルなどが好適である。芳香族ジカルボン酸ジエステルは触媒活性及び活性持続性を向上させるとともに、得られる重合体の立体規則性を増大させるので特に望ましい。

本発明の固体触媒成分(A)は、例えば、特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報等に記載された方法に基づき調製することができる。

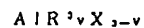
すなわち、本発明の固体触媒成分(A)を得る方法としての具体的な方法として次の数例挙げることができる。

- (1) マグネシウム化合物又はマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、所望により添加した電子供与体又は粉碎助剤等の存在下で粉碎して、チタン化合物と反応させて調製する。

- (2)還元能を有しないマグネシウム化合物の融状物と融状チタン化合物とを電子供与体の存在下において反応させて固体状のチタン複合体を析出させて調製する。
- (3)上記(1)又は(2)で得られたものにチタン化合物を反応させる。
- (4)上記(1)又は(2)で得られたものにさらに電子供与体及びチタン化合物を反応させる。
- (5)マグネシウム化合物又はマグネシウム化合物と電子供与体との錯化合物を、所望により添加した電子供与体、粉碎助剤又はチタン化合物の存在下で粉碎し、ハロゲン又はハロゲン化合物で処理して調製する。
- (6)上記(1)~(4)で得られる化合物をハロゲン又はハロゲン化合物で処理して調製する。
- これらの他にも特開昭56-166205号公報、特開昭57-63309号公報、特開昭57-190004号公報、特開昭57-300407号公報及び特開昭58-47003号公報などに記載の調製方法も本発明の固体触媒の調製方法として使用できる。

200であり、電子供与体／チタン(モル比)は0.1~1.0である。

本発明の触媒に用いる(B)成分の有機アルミニウム化合物は一般式



(式中、 R^3 は炭素数1~10のアルキル基であり、 v は1~3の数であり、 X は塩素、臭素などのハロゲン原子である)で表されるものが使用できる。

例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリドなどのジアルキルアルキルモノハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライドが好適に使用でき、またこれらの混合物も使用できる。

また、周期表Ⅱ~Ⅳ族に属する元素の酸化物、例えば、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどの酸化物又は周期表Ⅱ~Ⅳ族に属する元素の酸化物もしくは複合酸化物、例えば、シリカアルミナなどに前記マグネシウム化合物を担持させた固形物と電子供与体とチタンハロゲン化合物とを、溶媒中で、温度0~200℃、好ましくは、10~150℃で2分~24時間接触させることにより固体触媒成分を調製することができる。

また、固体触媒成分(A)の調製において、溶媒としてマグネシウム化合物、電子供与体及びチタン化合物に対して不活性な有機溶媒、例えば、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系又は炭素数1~12の飽和又は不飽和脂肪族、脂環族及び芳香族炭化水素のハロゲン化合物などのハロゲン化炭化水素を使用することができる。

このようにして得られる本発明の固体触媒成分(A)の組成割合は、マグネシウム／チタン原子比は2~100であり、ハロゲン／チタン原子比は5~

本発明の触媒の(C)成分として用いるアルコキシ含有芳香族化合物は前記式(1)で表されるアルコキシ含有芳香族化合物であり、 α -メトキシトルエン、 α -メトキシフェノール、 α -メトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、ビニルアニソール、 p -(1-プロペニル)アニソール、 p -アリルアニソール、1,3-ビス(α -メトキシフェニル)2-1-ペンテン、5-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジルアルコール、メトキシベンジルアルコール、ニトロアニソール、ニトロフェネートールなどのモノアルコキシ含有化合物、 α -ジメトキシベンゼン、 α -ジメトキシベンゼン、 p -ジメトキシベンゼン、3,4-ジメトキシトルエン、2,6-ジメトキシフェノール、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼンなどのジアルコキシ含有化合物及び1,3,5-トリメトキシベンゼン、5-アリル-1,2,3-トリメトキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-5-(1-プロペニル)ベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-5-(1-プロ

ロベニル)ベンゼン、1,2,3-トリメトキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシベンゼンなどのトリアルコキシ含有化合物が使用でき、特にジアルコキシ含有化合物及びトリアルコキシ含有化合物が好適である。

本発明の触媒の各成分の使用量は、(A)成分は、Ti原子に換算して、反応容積1ℓあたり0.0005～1mmolとなる量を使用し、(B)成分は、(B)/Ti(モル比)1～3000、好ましくは、40～800で使用し、この範囲外だと触媒活性が不十分になる。また、(C)成分は、(C)/Ti(モル比)が0.01～500、好ましくは、1～300にして使用できる。これが0.01未満では生成重合体の分子量及び選択性が低下し、500を越えると、触媒活性が低下する。

本発明の製造方法により、オレフィンの重合反応を行うにあたっては、反応系に上述の触媒成分を加え、次いでこの系に原料であるオレフィンを導入する。

これらの(A)、(B)及び(C)の3成分は、それぞれ所定量を混合し、接触させたのち、すぐにオ

レフィンを導入し重合を開始させることもできるが、接触後0.2～3時間熟成させたのち使用してもよい。

本発明において、重合形式並びに条件等は特に制限はなく、溶液重合、懸濁重合、気相重合等のいずれも可能であり、また連続重合、非連続重合のどちらも可能である。特に、溶液連続重合、懸濁連続重合が効率及び品質上から好ましい。

また、本発明の重合反応系のオレフィン圧は、1～50kg/cm²G、反応温度は20～200℃、好ましくは60～100℃の範囲で適宜選択できる。重合に際しての分子量調節は公知の手段、例えば水素等により行なうことができる。なお反応時間は、原料であるオレフィンの種類等により異なるが、例えばエチレンの場合には1分間～2時間、プロピレンの場合には10分間～10時間の範囲で選定される。

[実施例]

本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。
実施例1

は、同様に行った。

比較例1では、重合体収量が低く、熱へプタン可溶部の割合が小さく、かつその極限粘度(分子量)も小さかった。

実施例8

(1) 固体触媒成分の調製

実施例1と同様な装置に150mlの精製へプタン及び10gのHg(oEt)₂を加えかき混ぜた。

次に室温で四塩化炭素2.08g及びテトラインプロボキシチタン1.32gを加えて80℃で2時間反応を行った。次いで得られた反応生成物を室温にて150mlの精製へプタンで洗浄した。

次に、安息香酸n-ブチル3.69g及び50mlのTiCl₄を加え98℃に昇温し、1時間反応を行った。その後、室温にて150mlの精製へプタンで洗浄し、さらに50mlのTiCl₄を加え、98℃に昇温し、0.5時間、反応を行った。反応終了後、100mlの精製へプタンで数回洗浄し、固体触媒成分を得た。

(2) プロピレンの重合

実施例1と同様に行った。

(1) 固体触媒成分の調製

十分に窒素置換した内容積500mlガラス製三ツ口フラスコに20mlの精製へプタン、4gのHg(oEt)₂及び1.2gのフタル酸ジn-ブチルを加えた。系内を90℃で保ち、かき混ぜながら5mlのTiCl₄を滴下した後110mlのTiCl₄を追加投入し、110℃に昇温して2時間反応させた。次いで得られた生成物を80℃の精製へプタン100mlで洗浄した。次に、115mlのTiCl₄を加え110℃で2時間反応させた。反応終了後100mlの精製へプタンで数回洗浄し、固体触媒成分を得た。

(2) プロピレンの重合

1ℓのスランレス製オートクレーブに400mlの精製へプタン、1mmolのAlEt₃、第1表に記載量の1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン(以下ADMBと略す)及び前記(1)で示した固体触媒成分5mgを投入し、全圧8kg/cm²、70℃でプロピレンの重合を2時間行った。結果を表に示す。

実施例2～7 比較例1、2

実施例1において、表に示す条件を変えた以外

実施例9

(1) 固体触媒成分の調製

窒素置換した300ml内容積のガラス製三口フラスコに、75mlの精製ヘプタン、75mlのチタンテトラブトキシド及び10gの無水塩化マグネシウムを加えてから、フラスコを90℃に加熱し、2時間かけて塩化マグネシウムを完全に溶解させた。次にフラスコを40℃まで冷却し、メチルハイドロジエンポリシロキサン、15mlを添加することにより、塩化マグネシウム・チタンブトキシド結体を析出させる。これを精製ヘプタンで洗浄したのち、四塩化チタン8.7mlとフタル酸ジヘプタール1.8mlを添加して50℃で2時間保持した。ついで精製ヘプタンで洗浄し、さらに四塩化チタン25mlを加えて70℃で2時間保持する。これを精製ヘプタンで洗浄して固体触媒成分(A)を得た。

この成分(A)中のチタン含量は3.0重量%、フタル酸ジヘプタール含量は25重量%であった。

(2) プロピレンの重合

実施例1と同様に行った。

比較例3

実施例1において、固体触媒成分の代わりにTiCl₄ 0.25mmolを用いたこと以外は、これと同様に行った。

	(C)アルコキシ含有化合物			水素圧 (kg/cm ²)	重 合 結 果				
	種類	添加量 mmol	(C)/Ti モル比		重合体収量 kg-PP/g-Ti	熱ヘプタン可溶部 wt% (η) dl/g	熱エーテル可溶部 wt% (η) dl/g		
実施例1	ADBHM	0.025	10	—	709	75.5 1.77	34.3 1.06		
実施例2	ADBHM	0.125	50	—	528	83.1 1.81	42.9 1.02		
実施例3	ADBHM	0.375	150	—	287	81.1 1.89	35.3 1.25		
比較例1	—	—	—	—	281	39.8 0.98	15.5 0.67		
実施例4	ADBHM	0.025	10	0.2	829	67.6 1.02	30.5 0.70		
実施例5	ADBHM	0.25	50	0.2	520	70.0 1.28	39.9 0.84		
比較例2	—	—	—	0.2	400	36.6 0.62	12.3 0.43		
実施例6	DMB	0.125	50	—	415	78.7 1.33	33.3 0.86		
実施例7	TMB	0.125	50	—	285	65.0 1.32	22.1 0.88		
実施例8	ADBHM	0.025	10	—	104	44.0 1.46	18.2 0.93		
実施例9	ADBHM	0.025	10	—	632	74.7 1.75	33.1 1.01		
比較例3	ADBHM	0.025	10	—	1.3	65.0	42.3 0.81		

ADBHM:1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン

DMB:0-ジメトキシベンゼン

TMB:1,2,4-トリメトキシベンゼン

熱ヘプタン可溶部=本発明のプロピレン重合体=低結晶性ポリプロピレン(軟質樹脂)+非晶性ポリプロピレン(ゴム状)

熱エーテル可溶部=非晶性ポリプロピレン

【発明の効果】

本発明の方法によれば、分子量5～20万の適度の高分子量APPを高収率で製造でき、透明弾性フィルム及びポリマー改質剤として広く使用でき、有用である。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の製造方法のフローチャート図である。

特許出願人 出光石油化学株式会社
代理人 阿 形 明

